



Государственный комитет
СССР
по делам изобретений
и открытий

О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(11) 899464

(61) Дополнительное к авт. свид-ву —

(22) Заявлено 11.04.80 (21) 2927835/23-26

с присоединением заявки № —

(23) Приоритет —

Опубликовано 23.01.82. Бюллетень № 3

Дата опубликования описания 23.01.82

(51) М. Кл.³

С 01 В 33/00

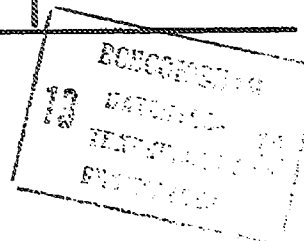
(53) УДК 546.28
(088.8)

(72) Авторы
изобретения

Л. Э. Горш и Н. И. Машкевич

(71) Заявитель

Институт неорганической химии СО АН СССР



(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ДИСУЛЬФИДА КРЕМНИЯ

1

Изобретение относится к препаративной неорганической химии и касается способов получения дисульфида кремния, который находит применение в качестве вещества-источника летучего соединения кремния и как исходное вещество для синтеза кремний-органических соединений.

Известен синтез дисульфида кремния из элементов в эвакуированной ампуле, разработанный Малатестой, согласно которому кремний и сера смешивается в порошкообразном состоянии с небольшим количеством BaO_2 (в качестве катализатора). Синтез ведут при 750°C с последующей очисткой продукта вакуумной сублимацией, выход 75% [1].

Наиболее близким по технической сущности и достигаемому результату является способ Альвареса-Тостадо и Харлоу, согласно которому 1 моль кремния перетирается в ступке с 2,5 моль серы и смешивается со стеклянной ватой из пирекса. Синтез ведут в эвакуированной ампуле при $900-1000^\circ\text{C}$.

После окончания реакции отгоняется избыток серы, а получившийся продукт — спек

2

непрореагировавшего кремния, стекловаты и дисульфида кремния подвергают многократной вакуумной сублимации в другой ампуле. Выход чистого продукта 80% [2].

Недостатками способа являются:

1. Низкий выход готового продукта, что объясняется невозможностью полной гомогенизации исходных веществ со стеклянной ватой, это приводит к образованию спека, который представляет из себя смесь серы, кремния, дисульфида кремния и стекловаты. Кроме того, все дальнейшие манипуляции по очистке связаны с размельчением и перегрузкой продукта реакции в специальные ампулы для вакуумной сублимации, что приводит к дополнительным потерям дисульфида кремния в результате его гидролиза влагой воздуха.

2. Низкая чистота продукта, что объясняется наличием в реакционной смеси стекловаты. Кроме того, при вакуумной сублимации происходит взаимодействие оставшегося непрореагировавшего кремния с дисульфидом кремния по

реакции $\text{Si}_{\text{ТВ}} + \text{SiS}_{\text{ТВ}} \rightarrow 2\text{SiS}_{\text{ГДЗ}} \rightarrow 2\text{SiS}_{\text{ТВ}}$ образование моносulfида кремния требует именно многократной вакуумной сублимации готового продукта.

3. Взрывоопасность данного синтеза, что объясняется невозможностью полностью гомогенизировать исходную реакционную смесь. При температуре синтеза, а именно 900–1000°C, давление насыщенного пара серы значительно превышает 1 атм. а реакция кремния с серой происходит с выделением большого количества тепла, т. е. из-за неравномерного разогрева реакционной смеси возможен взрыв.

Цель изобретения — повышение выхода готового продукта, повышение чистоты продукта и безопасное ведение процесса.

Поставленная цель достигается способом получения дисulfида кремния, включающим взаимодействие кремния и избытка серы при нагревании в вакуумированной ампуле, сублимацию полученного продукта с последующей отгонкой избытка серы, причем кремний берут в виде пластин и взаимодействие ведут в двухсекционной вакуумированной ампуле в интервале температур в секции, содержащей серу 250–400°C, и в секции, содержащей кремний 900–1000°C, а отгонку избытка серы ведут в той же ампуле (промежуточная зона — осаждение — 550–700°C).

Выбран метод ампульного синтеза в вакууме с использованием двухсекционной ампулы из кварцевого стекла в качестве реакционного сосуда, где кремний в виде пластин помещается с одного края одной секции, а сера (элементарная) в специальной дополнительной ампуле в другую секцию реакционного сосуда.

При этом весь реакционный сосуд вакуумированный и отпаянный помещается в печь с градиентом температуры таким образом, что в процессе синтеза реализуются три зоны: зона — 250–400°C серы элементарной, 900–1000°C — зона реакции и зона осаждения получаемого продукта — 550–700°C.

Пары серы, диффундируя из одной зоны в другую, реагируют с поверхностью кремния с образованием дисulfида, который сублимируя осаждается в промежуточной части реакционного сосуда — в зоне осаждения. Поскольку поверхность кремния мала, так как взят не порошок, а пластины кремния, то реакция идет медленно без сильного разогрева, а общее давление в системе определяется давлением насыщенного пара серы, т. е. самой низкой температурой реакционного сосуда — 250–400°C что дает несколько десятков мм рт. ст. и является взрывобезопасным.

Синтез и одновременная рафинизация дисulfида кремния происходит согласно способу в условиях диффузионного переноса газообраз-

ных компонентов, поэтому в ампуле целесообразно иметь давление ниже 1 атм (т. кип. серы 444,6°C), выбранные температуры для зоны серы отвечают условию: 250–400°C. При температуре ниже 250°C давление пара серы и скорость ее диффузии таковы, что в зоне кремния (900–1000°C) ее концентрации будет недостаточно и пойдет процесс с образованием летучего продукта моносulfида кремния, который в зоне осаждения диспропорционирует на кремний и дисulfид кремния и загрязняет получающийся продукт.

Температура в зоне кремния 900–1000°C выбрана потому, что взаимодействие кремния с серой идет бурно с большим выделением тепла, поэтому при температуре более 1000°C возможен сильный локальный разогрев поверхности кремния, который приведет к оплавлению продукта реакции (температура плавления дисulfида кремния — 1090°C), а появление жидкой фазы на поверхности кремния приведет к закрытию его поверхности коркой расплава, а значит затруднит доставку серы к этой поверхности, что приведет к сильному замедлению процесса.

Кроме того, расплавленный дисulfид кремния взаимодействует с кварцем с образованием нелетучей массы, что приводит к снижению выхода чистого вещества.

После полной сульфидизации кремния и сублимации продукта в зону осаждения (8–15 ч) реакционный сосуд вынимается из печи и избыток серы отгоняется в секцию, где помещается ампула с серой. При этом секция реакционного сосуда с дисulfидом кремния прогревается в печи до 300°C, а остальная часть находится при комнатной температуре или охлаждается жидким азотом. После отгонки серы реакционный сосуд перемещивается в месте перетяжки. Таким образом, полученный рафинированный дисulfид кремния остается в одной ампуле, а остаток серы — в другой.

Ампулу с полученным веществом помещают в сухой бокс, вскрывают и отбирают пробу вещества на химический и рентгенофазовый анализ.

Избыток серы должен составлять 5–10%.

Предлагаемый температурный интервал позволяет вести синтез в мягких условиях, а при задании средних значений температур, а именно: в зоне серы 325–75°C, в зоне кремния 950–50°C, вести процесс без жесткости термостатирования.

Пример 1. В двухсекционный кварцевый реакционный сосуд в разные его секции помещают 2 г кремния КЭФ — 0,5 в виде пластин и 4,3 г серы ОС4 в отдельной, специально подготовленной ампуле, эвакуируют, отпаявают и нагревают в печи с градиентом тем-

пературы так, что сера находится при 250°C, кремний — 900°C, а получающийся продукт — дисульфид кремния сублимирует в промежуточную зону осаждения при 550–700°C. После окончания процесса, через 8 ч в секцию, где помещалась сера, отгоняется ее избыток и реакционный сосуд переплавляется в месте перетяжки. Выход по кремнию приблизительно 100%.

Полученное вещество идентифицируют химическим, рентгенофазовым и спектральным анализами, откуда следует, что состав полученного продукта отвечает формуле дисульфида кремния SiS_2 найдено $\text{Si } 30,6 \pm 0,3$ вес.% (теоретически 30,5), $\text{S } 69,5 \pm 0,2$ вес.% (теоретически 69,5), а структура отвечает ромбической модификации SiS_2 , содержание микропримесей, вес.%: $1 \cdot 10^{-4} \text{Mg}$ и Al ; $5 \cdot 10^{-4} \text{Ni}$, Ca ; остальные менее $1 \cdot 10^{-4}$.

Пример 2. В двух-секционный кварцевый реакционный сосуд в разные его секции помещают 2,5 г кремния КЭФ — 0,5 в виде пластин и 5,5 г серы ОСЧ в отдельной, специально подготовленной ампуле так, что сера находится при 400°C, кремний — 1000°C, а получающийся продукт — дисульфид кремния сублимирует в промежуточную зону осаждения при 550–700°C.

После окончания процесса, через 15 ч в секцию, где помещалась сера отгоняется ее избыток и реакционный сосуд переплавляется в месте перетяжки. Выход по кремнию приблизительно 100%.

Полученное вещество идентифицируют химическим, рентгено-фазовым и спектральным анализами, откуда следует, что состав полученного продукта отвечает формуле дисульфида кремния SiS_2 найдено $\text{Si } 30,5 \pm 0,2$ вес.%

(теоретически 30,5), $\text{S } 69,6 \pm 0,3$ вес.% (теоретически 69,5), а структура отвечает ромбической модификации SiS_2 , содержание микропримесей, вес.%: $5 \cdot 10^{-4} \text{Mg}$ и Al ; $2 \cdot 10^{-4} \text{Ni}$, Ca ; остальные менее $1 \cdot 10^{-4}$.

Таким образом, предлагаемый способ позволяет повысить выход готового продукта и довести его до 100%, повысить чистоту дисульфида кремния: благодаря использованию исходных продуктов квалификации ОСЧ и отсутствию побочных продуктов в реакции, готовый продукт содержит минимальное количество примесей. Весь синтез проходит во взрывобезопасных условиях.

Ф о р м у л а и з о б р е т е н и я

Способ получения дисульфида кремния, включающий взаимодействие кремния и избытка серы при нагревании в вакуумированной ампуле, сублимацию полученного продукта с последующей отгонкой избытка серы, отличающийся тем, что, с целью повышения выхода готового продукта и повышения его чистоты, а также повышения безопасности процесса, кремний берут в виде пластин и взаимодействие ведут в двухсекционной вакуумированной ампуле в интервале температур в секции, содержащей серу 250–400°C, и в секции, содержащей кремний 900–1000°C, а отгонку избытка серы ведут в той же ампуле.

Источники информации,

принятые во внимание при экспертизе

1. Z. Malatesta, bazzetta chimica I italiana. "Chemical Abstracts", 1949, 43, 8, p. 2884.
2. Патент США № 2589653, кл. 23–206, 1952.

Редактор Н. Рогулин

Составитель К. Ягунов
Техред М.Гергель

Корректор У. Пономаренко

Заказ 12042/25

Тираж 513

Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета СССР
по делам изобретений и открытий
113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Филиал ИПИ "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4